

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

6/17

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-45780

(43)公開日 平成11年 (1999) 2月16日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/26

H 0 5 B 33/26

33/10

33/10

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平9-215759

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(22)出願日

平成9年 (1997) 7月25日

(72)発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

ティーディーケイ株式会社内

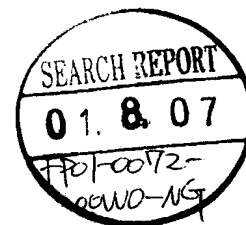
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 複雑な表示パターンや高表示品質のディスプレイへの対応が容易で、発光面積が広く、発光効率の高い有機EL素子を実現する。

【解決手段】 基板1上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有し、前記基板1はホール注入電極または電子注入電極2が成膜される面に凹部1aを有し、前記ホール注入電極または電子注入電極2は前記基板の凹部1aに形成された有機EL素子とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有し、

前記基板はホール注入電極または電子注入電極が成膜される面に凹部を有し、この凹部に前記ホール注入電極または電子注入電極が形成されている有機EL素子。

【請求項2】 前記基板の面位置と成膜されたホール注入電極の表面の位置との差が $\pm 20\text{nm}$ 以内である請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記凹部は、少なくとも基板に開口する部分がテーパ状に形成されている請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記テーパは基板の成膜面に対して $30\sim 80$ 度の角度を有する請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 ガラス基板の表面を所定のパターンにエッチングして凹部を設け、この基板の凹部にホール注入電極を成膜し、さらに層間絶縁膜を設けることなく有機層を積層する有機EL素子の製造方法。

【請求項6】 前記エッチングはウエットエッチングである請求項5の有機EL素子の製造方法。

【請求項7】 前記エッチングはドライエッチングである請求項5の有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子に関し、さらに詳細には、発光層にホール（電荷）を供給するホール注入電極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、ホール注入電極上にトリフェニルジアミン（TPD）などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール錯体（Alq3）などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極（電子注入電極）を形成した基本構成を有する素子で、 10V 前後の電圧で数 100 から数 $10,000\text{cd/m}^2$ とときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】 このような有機EL素子のホール注入電極として用いられる材料は、発光層やホール注入輸送層等へホールを多く注入するものが有効であると考えられている。また、通常基板側から発光光を取り出す構成とすることが多く、透明な導電性材料であることが必要である。

【0004】 このような透明電極として、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドープ酸化インジウム）、 ZnO 、 SnO_2 、 In_2O_3 等が知られている。中でもITO電極は、 90% 以上の可視光透過率

と、 $10\Omega/\square$ 以下のシート抵抗を併せ持つ透明電極として、液晶ディスプレイ（LCD）、調光ガラス、太陽電池等の透明電極として幅広く使用されており、有機EL素子のホール注入電極としても有望視されている。

【0005】 ところで、有機EL素子をディスプレイに応用する場合、所定の発光パターンに発光させることが必要である。すなわち、マトリクスタイプのディスプレイとする場合には、所定位置に所定の大きさのドットパターンを与えられるような構造を必要とし、セグメント方式であれば所定のセグメント形状に発光するような構造を必要とする。このような微細な発光パターンを得ようとする場合、ホール注入電極や、電子注入電極等をこれらの発光パターンに応じてパターニングする必要がある。

【0006】 ところが従来の方法では、金属マスクにより上部電極を成膜していたため、マスクのズレや、ホール注入電極との位置合わせが容易ではなく、複雑なパターンの発光を困難にしていた。また、特に単純マトリクスタイプのディスプレイにおいては、X-Yのマトリクスで指定された交点以外でも発光が生じるいわゆるストローク現象を防止する必要もあった。さらに、通常パターニングされたホール注入電極のエッジ部分では、積層された有機層等の膜厚が薄くなるため、異常発光部分を生じる恐れもあった。このため、例えば、特開昭61-7596号公報、特開平3-250583号公報、同3-274694号公報、同4-51494号公報等に記載されているような層間絶縁膜を用いる手法が開発され、使用されている。

【0007】 すなわち、例えば図8に示すように、基板1上に所定のパターンにホール注入電極2を形成し、さらにその上に SiO_2 、ポリイミド等の絶縁材料からなる層間絶縁膜を成膜・パターニング形成する。この、層間絶縁膜を所定のパターンに形成して、発光部（画素）とすることにより、高精度な表示パターンに対応可能となり、複雑なパターンや高精細、高品位の表示が可能となった。

【0008】 しかし、このような層間絶縁膜を成膜する場合、成膜工程がその分余分に必要となり、複雑化すると共に生産コストも上昇する。また、図8から明らかなように、ホール注入電極上を覆うように形成されるため、実質的に発光面積が狭められると共に、層間絶縁膜を形成するためのスペースを必要とし、実質的なディスプレイ上の発光面積を低下させる要因となっていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、複雑な表示パターンや高表示品質のディスプレイへの対応が容易で、発光面積が広く、発光効率の高い有機EL素子を実現することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、以下の

(1)～(7)の構成により達成される。

(1) 基板上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有し、前記基板はホール注入電極または電子注入電極が成膜される面に凹部を有し、この凹部に前記ホール注入電極または電子注入電極が形成されている有機EL素子。

(2) 前記基板の面位置と成膜されたホール注入電極の表面の位置との差が±20nm以内である上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記凹部は、少なくとも基板に開口する部分が10
10 テーパー状に形成されている上記(1)または(2)の有機EL素子。

(4) 前記テーパーは基板の成膜面に対して30～80度の角度を有する上記(1)～(3)のいずれかの有機EL素子。

(5) ガラス基板の表面を所定のパターンにエッチングして凹部を設け、この基板の凹部にホール注入電極を成膜し、さらに層間絶縁膜を設けることなく有機層を積層する有機EL素子の製造方法。

(6) 前記エッチングはウエットエッチングである上20
20 記(5)の有機EL素子の製造方法。

(7) 前記エッチングはドライエッチングである上記(5)の有機EL素子の製造方法。

【0011】

【作用】本発明の有機EL素子は、層間絶縁膜を有しないため生産コストを節約できる。すなわち、従来の有機EL素子の製造工程においては、(1)ITO電極成膜→(2)レジスト塗布→(3)パターニング→(4)ITOエッチング→(5)レジスト剥離→(6)洗浄→(7)層間絶縁膜成膜→(8)レジスト塗布→(9)パターニング→(10)層間絶縁膜エッチング→(11)レジスト剥離→(12)洗浄と、約12工程必要であった。これに対し本発明の有機EL素子は、(1)レジスト塗布→(2)パターニング→(3)基板エッチング→(4)洗浄→(5)ITO透明電極成膜→(6)レジスト剥離→(7)洗浄と、7工程で済み、5工程も節約でき製造コストを大幅に節約することができる。さらに、層間絶縁膜の成膜のために必要な領域が不要となるため、基板上の発光とは関係のないデッドスペースを削減でき、実質的に発光効率、発光輝度を向上させることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0013】本発明の有機EL素子は、基板上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有し、前記基板はホール注入電極が成膜される面に凹部を有し、前記ホール注入電極は前記基板の凹部に形成されたものである。このように基板に凹部を設け、そこにホール注入電極を形成することにより、基板自体が層間絶縁膜としても機能すること

となり、層間絶縁膜を成膜する必要がなくなる。従って、層間絶縁膜を成膜するための生産コストが節約できると共に、ホール注入電極上を覆う構造をとらないため、発光面積が増大し、発光効率が向上する。

【0014】基板1には有機EL構造体(ホール注入電極、電子注入電極、有機層等)が成膜される部分に下地層を有し、この下地層は基板と同一材料でも異なった材料でもよく、基板材料としては例えば、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられ、好ましくはガラスが好ましい。また、下地層の材料としては酸化ケイ素、樹脂等が挙げられ、好ましくは酸化ケイ素である。酸化ケイ素はSiO₂の化学量論から多少偏倚していてもよい。下地層を含めた基板の大きさは通常使用されているものであればよく、特に規制されるものではない。下地層の厚みとしては、特に規制されるものではないが、50～100nmの範囲が好ましい。

【0015】基板に設けられる凹部には、ホール注入電極または電子注入電極が形成される。この凹部の深さはホール注入電極または電子注入電極の膜厚と等しいことが好ましいが、形成される電極の表面と、基板の面位置との差が好ましくは±20nm以内、特に±10nm以内であればよい。また、より好ましくは電極の表面が、基板面位置と等しいかこれよりも低いことが好ましい。電極の厚さは、ホール注入電極であれば、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、50nm以上が好ましく、より好ましくは50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。膜厚を150nm以上とすることにより、抵抗値が低下し、特に好ましい結果が得られる。前記凹部に電子注入電極薄膜を成膜する場合、通常20
20 の有機EL素子とは成膜順序が逆になるいわゆる逆積層となる。

【0016】ホール注入電極を形成する場合、通常、基板側から発光した光を取り出す構造であるため、透明な電極が好ましく、ITO(錫ドープ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドープ酸化インジウム)、ZnO、SnO₂、In₂O₃等が挙げられるが、好ましくはITO(錫ドープ酸化インジウム)、IZO(亜鉛ドープ酸化インジウム)が好ましい。In₂O₃に対しSnO₂の混合比は、wt%で1～20%が好ましく、さらには5～40
40 12%が好ましい。In₂O₃に対しZnOの混合比は、wt%で1～20%が好ましく、さらには5～12%が好ましい。その他にSn、Ti、Pb等が酸化物の形で、酸化物換算にして1wt%以下含まれていてもよい。

【0017】ホール注入電極は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法により形成することが好ましい。ITO、IZO電極の形成にスパッタ法を用いる場合、好ましくはIn₂O₃にSnO₂やZnOをドープしたターゲットを用いる。スパッタ法によりITO透明電極を成膜した場合、蒸着により成膜したものより50
50 り発光輝度の経時変化が少ない。スパッタ法としてはD

Cスパッタが好ましく、その投入電力としては、好ましくは $0.1 \sim 4 \text{ W/cm}^2$ の範囲が好ましい。特にDCスパッタ装置の電力としては、好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ 、特に $0.2 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ の範囲である。また、成膜レートは $2 \sim 100 \text{ nm/min}$ 、特に $5 \sim 50 \text{ nm/min}$ の範囲が好ましい。

【0018】スパッタガスとしては特に限定するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常 $0.1 \sim 20 \text{ Pa}$ 程度でよい。

【0019】基板に凹部を設ける手段としては、特に規制されるものではないが、ウェットまたはドライエッチング法によればよい。エッチング法を用いる場合、基板上にレジスト層を設けてエッチングを行う。

【0020】レジスト材は光や電子ビームなどの放射線の照射によってその溶解性が変わるような被膜材料であるが、ポジ形とネガ形とに分けられる。ポジ形とは放射線照射により照射部位が溶剤に可溶化するものをいい、ネガ形とは逆に照射部位が溶剤に解けにくくなるものをいう。

【0021】レジスト材料としては、一般に、ポリメチルメタクリレート、ポリヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ポリトリクロロエチルメタクリレート、ポリトリフルオロエチル α -クロロアクリレート、ポリブテンスルホン、ノボラック-ポリメチルペンテンスルホン混合物、ポリグリシジルメタクリレート、マレイン酸エステル含有メタクリル系高分子、グリシジルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、クロロメチル化ポリスチレン、ヨウ素化ポリスチレン、塩素化ポリスチレン等の有機高分子が用いられている。

【0022】リソグラフィの工程は、通常、上記のような有機高分子の溶液を基板等に塗布（レジスト塗布）し、このレジスト膜に電子線、紫外線、X線等を照射して露光した後、適当なアルカリ液で現像を行う。次いで、 SiO_2 等のエッチングを施し、その後レジストを除去する。レジスト膜の膜厚としては、通常 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度である。

【0023】すなわち、上記のレジスト膜を所定のパターンに露光する。露光に用いられるのは、電子線、紫外線、X線等が挙げられ、照射は通常の方法に従えばよい。また描画は用いる電子線、紫外線等に応じて、マスクを用いるなど、適宜所定の方法を選択すればよい。その後、プレバークを行い、アルカリ液を用いて現像する。

【0024】レジストがネガ形である場合、未露光部分のレジスト膜が溶解除去され、その部分の基板が露出する。その後ポストバークを行う。

【0025】現像後、基板に残ったレジスト膜を保護膜として、基板をエッチングする。エッチングは、化学エ

ッチング液を用いる湿式エッチングでもプラズマや加速イオンを用いるドライエッチングでもよい。湿式エッチングに用いる化学エッチング液は基板の材質に応じて適宜選択すればよく、 $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH}=5:1:10$ 等の他、HF液、 $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ 混液等が挙げられる。

【0026】また、ドライエッチングとして汎用されているプラズマエッチングに用いるプラズマガスは、被着体の材質に応じて適宜選択すればよく、 SF_6 、 CHBr_3 、 CF_4 等が挙げられる。

【0027】エッチングの具体的方法、条件等については、常法に従えばよい。そして、ホール注入電極を成膜した後、レジスト膜が除去される。

【0028】次に、本発明の有機EL素子の製造工程について図を参照しつつ説明する。

【0029】先ず、図2に示すように基板1上にレジスト層3が形成される。次いで、図3に示すようにレジスト層を所定のパターンに露光・現像し、未露光部分（露光部分）が除去され、パターン形成される。

【0030】その後、図4に示すように基板1をエッチング処理し、凹部1aを形成する。さらに、図5に示すように、凹部1aが形成された基板上にホール注入電極層または電子注入電極2を成膜する。最後にレジスト材を除去し、図6に示すように、基板の凹部のみにホール注入電極層または電子注入電極を形成する。そして、例えば、必要により特願平8-147313号公報に記載されているような素子分離構造体を設け、ホール注入電極上に有機層を成膜し、さらに電子注入電極、必要な保護膜等を成膜して有機EL素子を得る。

【0031】さらに、前記基板に形成される凹部1aは、例えば図7に示されるように、底部に至る側面側の領域、つまり側部1bをテーパ状に形成することが好ましい。凹部1aの側部1bをテーパ状に形成することにより、形成されるホール注入電極や電子注入電極と、基板との間に段差が生じて、段差部分の角度 θ が 90° より大きくなる。従って、その上に成膜された有機層が、この段差部分で膜切れや膜厚の異常低下を生じたりして、発光領域の低下や、発光輝度の低下現象を生じることを防止できる。

【0032】側部1bのテーパ角度 θ は、好ましくは基板1の成膜面に対して、 $\theta=30 \sim 80$ 度の角度を有することが好ましい。また、テーパは側部1bの少なくとも基板開口側に形成されていればよく、その場合のテーパの深さは前記基板1の面位置と電極の成膜面との差と同等以上であればよい。

【0033】このようなテーパを形成する手段としては、凹部1aをドライエッチングする際に、エッチャントガスに酸素を混入すればよい。酸素を混入することにより、エッチングの経過と共に、レジスト自体も浸食されて行き、結果として凹部1aの側部1bはテーパ状

7

に形成されることとなる。このようなエッチャントガスとして、例えば $\text{SF}_6 + \text{Ar} + \text{O}_2$ 等の混合ガスを好ましく挙げることができるが、これらのガスに限定されるものではない。また、混入する O_2 濃度は形成する側部1bのテーパ角度、つまりレジスト材の浸食速度と比例関係にあることから、 O_2 濃度により、テーパ角度を調整すればよい。なお、通常 O_2 濃度は $\text{SF}_6 + \text{Ar}$ に対し1~10%程度である。

【0034】本発明の有機EL素子は、基板上にホール注入電極と、電子注入電極と、これらの電極間に設けられた1種以上の有機層とを有する。有機層は、それぞれ少なくとも1層のホール輸送層および発光層を有し、その上に電子注入電極を有し、さらに最上層として保護電極を設けてもよい。なお、逆積層の場合には積層順が上記と逆になり、通常保護電極は必要としない。また、ホール輸送層は省略可能である。そして、電子注入電極は、蒸着、スパッタ法等、好ましくはスパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成される。

【0035】順積層で成膜される電子注入電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行う低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr、Cs、Er、Eu、Ga、Hf、Nd、Rb、Sc、Sm、Ta、Y、Yb等の金属元素単体、あるいは、 BaO 、 BaS 、 CaO 、 HfC 、 LaB_6 、 MgO 、 MoC 、 NbC 、 PbS 、 SrO 、 TaC 、 ThC 、 ThO_2 、 ThS 、 TiC 、 TiN 、 UC 、 UN 、 UO_2 、 W_2C 、 Y_2O_3 、 ZrC 、 ZrN 、 ZrO_2 等の化合物を用いると良い。または安定性を向上させるためには、金属元素を含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えば Al-Ca (Ca: 5~20at%)、 Al-In (In: 1~10at%)、 Al-Li (Li: 0.1~20at%未満)、 Al-R (RはY、Scを含む希土類元素を表す)等のアルミニウム系合金や In-Mg (Mg: 50~80at%)等が好ましい。これらの中でも、特にAl単体や Al-Li (Li: 0.4~6.5(ただし6.5を含まず)at%)または (Li: 6.5~14at%)、 Al-R (R: 0.1~25、特に0.5~20at%)等のアルミニウム系合金が圧縮応力が発生しにくく好ましい。したがって、スパッタターゲットとしては、通常このような電子注入電極構成金属、合金を用いる。これらの仕事関数は4.5eV以下であり、特に仕事関数が4.0eV以下の金属、合金が好ましい。

【0036】電子注入電極の成膜にスパッタ法を用いることにより、成膜された電子注入電極膜は、蒸着の場合と比較して、スパッタされる原子や原子団が比較的高い運動エネルギーを有するため、表面マイグレーション効果が働き、有機層界面での密着性が向上する。また、プ

8

レスパッタを行うことで、真空中で表面酸化物層を除去したり、逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極-有機層界面や電極を形成でき、その結果、高品位で安定した有機EL素子ができる。ターゲットとしては前記組成範囲の合金や、金属単独でも良く、これらに加えて添加成分のターゲットを用いても良い。さらに、蒸気圧の大きく異なる材料の混合物をターゲットとして用いても、生成する膜とターゲットとの組成のズレは少なく、蒸着法のように蒸気圧等による使用材料の制限もない。また、蒸着法に比較して材料を長時間供給する必要がなく、膜厚や膜質の均一性に優れ、生産性の点で有利である。

【0037】スパッタ法により形成された電子注入電極は緻密な膜なので、粗な蒸着膜に比較して膜中への水分の進入が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の有機EL素子が得られる。

【0038】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、好ましくは0.1~5Paの範囲が好ましく、この範囲でスパッタガスの圧力を調節することにより、前記範囲のLi濃度のAl-Li合金を容易に得ることができる。また、成膜中にスパッタガスの圧力を、前記範囲内で変化させることにより、上記Li濃度勾配を有する電子注入電極を容易に得ることができる。また、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が20~65Pa・cmを満たす成膜条件にすることが好ましい。

【0039】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えて N_2 、 H_2 、 O_2 、 C_2H_4 、 NH_3 等の反応性ガスが使用可能である。

【0040】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜レートの制御が容易であり、有機EL素子構造体へのダメージを少なくするためにはDCスパッタ法を用いることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1~10W/cm²、特に0.5~7W/cm²の範囲である。また、成膜レートは5~100nm/min、特に10~50nm/minの範囲が好ましい。

【0041】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、1nm以上、好ましくは3nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は3~500nm程度とすればよい。

【0042】本発明の有機EL素子は、電子注入電極の上、つまり有機層と反対側には保護電極を設けてもよい。保護電極を設けることにより、電子注入電極が外気や水分等から保護され、構成薄膜の劣化が防止され、電子注入効率が安定し、素子寿命が飛躍的に向上する。また、この保護電極は、非常に低抵抗であり、電子注入電極の抵抗が高い場合には配線電極としての機能も有する。この保護電極は、Al、Alおよび遷移金属(ただ

しTiを除く)、Tiまたは窒化チタン(TiN)のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ保護電極中に少なくとも、Al:90~100at%、Ti:90~100at%、TiN:90~100mol%程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。特にAl、Alおよび遷移金属は、後述の配線電極として用いた場合、良好な効果が得られ、TiNは耐腐食性が高く、封止膜としての効果が大きい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてもよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にSc、Nb、Zr、Hf、Nd、Ta、Cu、Si、Cr、Mo、Mn、Ni、Pd、PtおよびW等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、特に5at%以下、特に2at%以下含有していてもよい。遷移金属の含有量は少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げられる。

【0043】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに100nm以上、特に100~1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、本発明の効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなってしまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が高くなってしまふ。なお、配線電極として機能させる場合の厚さは、電子注入電極の膜厚が薄いために膜抵抗が高く、これを補う場合には、通常100~500nm程度、その他の配線電極として機能される場合には100~300nm程度である。

【0044】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100~1000nm程度とすればよい。

【0045】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO₂等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50~1200nm程度とする。保護膜は前記した反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0046】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用い

ることもできる。

【0047】次に、基板凹部に電子注入電極を成膜する、いわゆる逆積層の場合について説明する。

【0048】いわゆる逆積層とする場合、本発明の有機EL発光素子は、電子注入電極とホール注入電極とこれらの間に発光層とを有し、前記電子注入電極は発光層と反対側に導電体層と、発光層側に酸化物であって厚さ5nm未満、仕事関数4eV以下の非導電体層とを有する。このように、酸化物の非導電体層を設けることにより、有機EL素子のパターンニング時に、有機物層等を積層する電子注入電極がすでに酸化物で覆われていることとなり、電子注入電極の酸化に関しては無視して取り扱うことができ、逆積層構造の有機EL素子を形成することができる。

【0049】前記電子注入電極の導電体層の金属としては、特に限定するものではないが好ましくはTi、Al、Cu、Ni、Ag、Au、Pt、Pd、Ir、Cr、Mo、W、Ta等の遷移金属元素、錫ドープインジウム(ITO)、亜鉛ドープインジウム(IZO)等の導電性酸化物が挙げられる。さらにTiまたはCr、あるいはこれらの窒化物が好ましい。TiまたはCr、あるいはこれらの窒化物を用いると、境界面でのオーミック性が改善される。

【0050】このような導電体層の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さを有すればよく、好ましくは50~500nm、特に50~300nmの範囲が好ましい。導電体層に用いる金属の抵抗率は $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲が好ましい。

【0051】この導電体層は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法、さらにはDCスパッタ法により形成することが好ましい。スパッタガス、その他の条件は上記の場合に準ずればよい。なお、ターゲットとしては通常導電体層と同一材料を用いる。

【0052】非導電体層の仕事関数を4eV以下にできる酸化物としては、例えば、MgO、CaO、SrO、BaO、Li₂O、Na₂O、K₂O、La₂O₃、Y₂O₃、CeO₂等が挙げられ、好ましくは、MgO、CaO、SrO、BaO、Li₂O、Na₂O、K₂O、La₂O₃の1種、または2種以上が挙げられる。このような酸化物を2種以上用いる場合その混合比は任意であり、またこれらの酸化物は通常化学量論組成で存在するが、O量はこの組成からある程度偏倚していても良く、前記各組成に対して±20%程度の範囲内であればよい。このような非導電体層中の酸化物の存在は、XRD(X線回折)から確認することができる。仕事関数を4eV以下とすることにより、電子の注入効率が向上し、ひいては発光効率も向上する。

【0053】このような酸化物が発光層あるいは電子注入・輸送層と直接接するため、金属が接する場合と比べ発光層、電子注入・輸送層の安定性が向上し、しかも酸

化物であるため、特別な保護層を設けることなく、ガラス封止層のみでの安定な動作が可能となる。

【0054】このような仕事関数が4 eV以下の非導電体層の厚さは5 nm未満であり、好ましくは2 nm以下、より好ましくは1～2 nmの範囲である。厚さが5 nm以上の場合、トンネル効果による導電体層からの電子の注入が困難となる。厚さが2 nm以下となると、トンネル効果による電子の注入効率が向上する。厚さが1 nm未満の場合には、製造時の膜強度や電子輸送能力の点で問題がある。

【0055】この非導電体層は蒸着法等によっても形成できるが、スパッタ法、特にDCスパッタ法により形成することが好ましい。スパッタガス、その他の条件は上記の場合に準ずればよい。なお、ターゲットとしては通常非導電体層と同一材料を用いる。

【0056】上記導電体層（例えばAl）と非導電体層（例えばLa: O₃）との界面での反応による導電体層の酸化を防止するため、両者の間にバッファ層を設けることが好ましい。このバッファ層には、好ましくはTi、Cr、Ta等の金属、あるいはこれらの窒化物を用いることが好ましい。バッファ層の厚さは1～10 nm、好ましくは1～5 nmの範囲がよい。

【0057】このような、発光層と反対側に金属である導電体層と、発光層側に酸化物であって厚さ5 nm未満仕事関数4 eV以下の非導電体層とを有する電子注入電極全体の厚さは、50 nm以上、好ましくは100 nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は100～500 nmの範囲でよい。

【0058】逆積層とした場合の本発明の有機EL素子は、Al等の基板上にTi等の導電体層を積層し、必要によりバッファ層を設け、その上にCaO等の非導電体層を厚さ5 nm未満に積層して電子注入電極とし、この薄膜上にアルミキノリノール錯体などの発光材料を積層し、さらに、TPD等の正孔注入・輸送層を積層し、その上にIZO等のホール注入電極をスパッタ法にて積層し発光素子は、従来の有機EL素子とは電子注入電極とホール注入電極の位置関係が逆転し、ガラス封止側に発光した光を取り出すためのホール注入電極がある構成となる。

【0059】このため、有機EL素子形成後にフィルター層と封止ガラスとを設けることができ、有機EL素子とフィルターとが別個独立となり、カラーディスプレイとして製造する際の製造工程が簡単となり、歩留まりも向上する。

【0060】次に、本発明のEL素子に設けられる有機物層について述べる。

【0061】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0062】ホール注入輸送層は、ホール注入電極からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものであり、これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0063】発光層の厚さ、ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～500 nm程度、特に10～300 nmとすることが好ましい。

【0064】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。ホールもしくは電子の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1 nm以上、輸送層は1 nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500 nm程度、輸送層で500 nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0065】本発明の有機EL素子の発光層には発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特願平6-110569号のフェニルアントラセン誘導体、特願平6-114456号のテトラアリーールエテン誘導体等を用いることができる。

【0066】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドーパントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～10 wt%、さらには0.1～5 wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0067】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-2158

74号等に開示されているものを挙げることができる。

【0068】具体的には、まず、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス(ベンゾ{f}-8-キノリノラト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン]、等がある。

【0069】また、8-キノリノールないしその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

(3,4-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)

(2,3,6-トリメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)

(オルト-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-

フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト)アルミニウム(III)等がある。

【0070】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)等であってもよい。

【0071】このほかのホスト物質としては、特願平6-110569号に記載のフェニルアントラセン誘導体や特願平6-114456号に記載のテトラアリアルエテン誘導体なども好ましい。

【0072】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0073】また、必要に応じて発光層は、少なくとも一種以上のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種以上の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、この混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0074】混合層では、キャリアのホッピング伝導パ

スができるため、各キャリアは極性的に優勢な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こり難くなり、有機化合物がダメージを受け難くなり、素子寿命がのびるという利点があるが、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、かつ素子の安定性を向上させることができる。

【0075】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送層用の化合物および電子注入輸送層用の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0076】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0077】ホール注入輸送層用の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0078】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度を考慮する事で決定するが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらには10/90~90/10、特に20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0079】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0080】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0081】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-19169

4号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物(トリアリールジアミンないしトリフェニルジアミン:TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフエン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0082】ホール注入輸送層をホール注入層とホール輸送層とに分けて設置する場合は、ホール注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(ITO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、ホール注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、ホール注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。ホール注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着することにより形成することができる。

【0083】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(A1q3)等の8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0084】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。

【0085】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0086】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0087】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0088】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0089】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0090】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロ等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0091】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0092】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0093】ホール注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0094】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4}Pa 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低く

したり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0095】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0096】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、 $2\sim 20\text{V}$ 程度とされる。

【0097】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0098】＜実施例1＞ガラス基板上に、富士ハント（株）製レジスト材（FH880：粘度 15cp ）を、スピコート法により、膜厚 $1.2\mu\text{m}$ 成膜した。次いで、紫外線を所定のパターンに照射して露光し、現像液にて未露光部分を除去し、縦 $280\times$ 横 $280\mu\text{m}^2$ のサイズの画素を、 $20\mu\text{m}$ 間隔をあけて、 $64\text{ドット}\times 7$ ライン、パターンニングした。次いで、 SiO_2 エッチャントに浸漬し、基板表面を 100nm の深さにエッチングした。エッチング液から引き上げた基板を純水中に浸漬し N_2 バブリング洗浄し、さらに超音波洗浄した後、再度純水中で N_2 バブリング洗浄を行った。

【0099】次いで、基板をスパッタ装置に移し、DCスパッタ法にて、錫ドープ酸化インジウム焼結体（ $\text{SnO} : 10\text{wt}\%$ ）をターゲットとして、ITO電極を 100nm 成膜した。このときの成膜条件は、投入電力 100W 、スパッタ時の圧力 0.5Pa 、スパッタガスは $\text{Ar} + 1\%\text{O}_2$ であった。

【0100】ITO透明電極が成膜された基板をNMP（N-メチルピロリドン）溶液中に浸漬し、レジスト層を除去し、上記パターンの凹部内にITO電極層が形成された基板を得た。形成されたITO透明電極と基板の面位置は略同一であった。

【0101】ITOからなるホール注入電極が成膜された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面を UV/O_3 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を $1\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下まで減圧した。 $4, 4', 4''$ -トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（以下、m-MTDATA）を蒸着速度 0.2nm/sec で 40nm の厚さに蒸着し、ホール注入層とし、次いで減圧状態を保ったまま、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル- $4, 4'$ -ジアミノ- $1, 1'$ -ビフェニル（以下、TPD）を蒸着速度 0.2nm/sec で 35nm の厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。さらに、減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下、Alq3）を蒸着速度 0.2nm/se

c. で 50nm の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。次いで減圧を保ったまま、MgAg を共蒸着（2 元蒸着）で蒸着速度比 Mg : Ag = 10 : 1 にて 200 nm の厚さに成膜し、電子注入電極とした。

【0102】得られた有機 EL 素子に乾燥空気雰囲気中で、輝度が 100cd/m² 得られるように駆動した。64 ドット×7 ラインの各画素の発光を評価したところ、全て正常な発光であり、発光異常は確認できなかった。

【0103】＜実施例 2＞実施例 1 において、形成された ITO 透明電極の表面と、基板の面位置との差を 30 nm とした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を得た。

【0104】得られた有機 EL 素子に乾燥空気雰囲気中、80℃で、電流密度 10mA/cm² にて 500 時間の加速評価試験を行った。

【0105】64 ドット×7 ラインの各画素の発光を評価したところ、各画素の周囲 500 μm の領域で輝度の低下が確認された。

【0106】＜実施例 3＞実施例 1 において、形成された ITO 透明電極の表面と、基板の面位置との差を 20 nm とした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を得た。

【0107】得られた有機 EL 素子を、実施例 2 と同様にして 500 時間の加速評価試験を行ったところ、64 ドット×7 ラインの各画素の周囲 50 μm の領域で輝度の低下が確認された。

【0108】＜実施例 4＞実施例 1 において、基板凹部の側部を 45° のテーパとし、形成された ITO 透明電極の表面と、基板の面位置との差を 20 nm とした他は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を得た。

【0109】得られた有機 EL 素子を、実施例 2 と同様にして 500 時間の加速評価試験を行ったところ、64 ドット×7 ラインの各画素の周囲 5 μm 以下の領域で輝度の低下が確認された。

【0110】＜実施例 5＞実施例 1 において、基板上に凹部を形成した後、導電体層を Ti をターゲットとして、DC スパッタ法にて導電体層を成膜、パターニングした。この導電体層は 1nm の厚さに成膜した。続けてスパッタ法にて CaO をターゲットとして非導電体層を、レート 10nm/min で、1nm の厚さに成膜し、電子注入電極とした。このときのスパッタガスには Ar を使い、スパッタ時のスパッタガス圧は 1Pa とした。また、投入電力は、100W、基板・ターゲット間は 8cm であった。基板面と、電子注入電極表面とはほぼ同位置であった。

【0111】この電子注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。さらにこの電子注入電極表面を UV/O₃ 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10⁻⁴

Pa 以下まで減圧した。

【0112】次いで、減圧を保ったまま、Alq₃ : トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度 0.2nm/sec で 50nm の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0113】さらに、減圧状態を保ったまま、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（TPD）を蒸着速度 0.2nm/sec で 55nm の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0114】次いで、真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、RF スパッタ法にて、ターゲットに In₂O₃ に ZnO を 5% ドープしたものをを用い、IZO 透明電極薄膜を、レート 50 オングストローム/min で、170nm の厚さに成膜し、陽電極とした。このときのスパッタガスには Ar を用い、ガス圧は室温で 1Pa とした。また、投入電力は周波数 13.56MHz で 1W/cm²、基板・ターゲット間は 8cm であった。このときの透明電極のシート抵抗は 17Ω/□であり、その膜組成はターゲットと同一であった。

【0115】最後に、保護層を設けることなく透明ガラスを接着してガラス封止層として設け、有機 EL 素子を得た。

【0116】得られた、有機 EL 素子を実施例 1 と同一条件で駆動したところ、ほぼ同様の結果が得られた。

【0117】＜比較例 1＞実施例 1 において、基板をエッチング処理することなく ITO 電極を成膜し、これに従来用いられている方法により層間絶縁膜を設けて、パターニングした他は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を得た。

【0118】得られた、有機 EL 素子を実施例 1 と同一条件で駆動したところ、ほぼ同様の結果が得られた。

【0119】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、複雑な表示パターンや高表示品質のディスプレイへの対応が容易で、発光面積が広く、発光効率の高い有機 EL 素子を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機 EL 素子の一構成例を示す断面図で、基板の凹部にホール注入電極を形成した状態を示した図である。

【図 2】本発明の有機 EL 素子の製造工程を示した図で、基板上にレジスト層を形成した状態を示した断面図である。

【図 3】本発明の有機 EL 素子の製造工程を示した図で、基板上のレジスト層を露光・現像した状態を示した断面図である。図である。

【図 4】本発明の有機 EL 素子の製造工程を示した図で、基板上をレジスト層のパターンに沿ってエッチングした状態を示した断面図である。

21

【図5】本発明の有機EL素子の製造工程を示した図で、エッチングされた基板・レジスト層上にホール注入電極を形成した状態を示した断面図である。

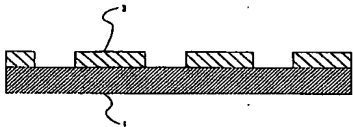
【図6】本発明の有機EL素子の製造工程を示した図で、ホール注入電極形成後に、レジスト層を除去し、基板凹部にのみホール注入電極を形成した状態を示した断面図である。

【図7】凹部の側部をテーパ状に形成した状態を示した断面図である。

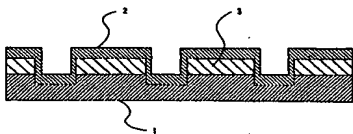
【図1】



【図3】



【図5】



【図7】



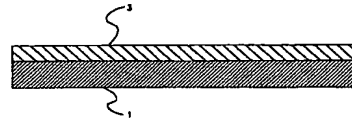
22

【図8】従来の有機EL素子の、ホール注入電極の周囲に層間絶縁膜を設ける構成例を示す断面図である。

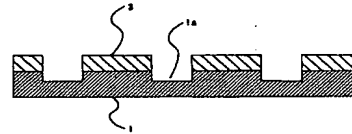
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 ホール注入電極
- 3 レジスト層
- 3 a 凹部
- 3 b 側部
- 5 層間絶縁膜

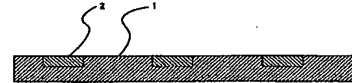
【図2】



【図4】



【図6】



【図8】

